NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. A. JOANNIS

PROFESSEUR DE CHIMIE INDUSTRIELLE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX
CHARGÉ DE COURS A LA SORBONNE

LAVAL
IMPRIMERIE BARNÉOUD ET Cie
8, RUE RICORDAINE

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. A. JOANNIS

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. A. JOANNIS

PROFESSEUR DE CHIMIE INDUSTRIELLE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX
CHARGÉ DE COURS A LA SORBONNE

LAVAL
IMPRIMERIE BARNÉOUD ET Cie
8, RUE RICORDAINE

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. ALEXANDRE JOANNIS

Les recherches scientifiques qui m'ont occupé depuis dix-huit ans sont relatives à des sujets variés; j'ai consacré à des études thermiques et à des phénomènes de dissociation un certain nombre de notes ou mémoires. Telles sont les recherches thermiques sur les principaux cyanures dont l'ensemble a constitué ma thèse de doctorat, telles sont encore les notes publiées sur la dissociation des ammoniums alcalins que j'ai réussi à obtenir bien définis, dont j'ai donné la formule moléculaire, et dont j'ai longuement étudié les propriétés. En dehors de ces deux groupes de corps, je me suis occupé de l'oxyde de cuivre, soit au point de vue de sa décomposition (en collaboration avec M. Debray), soit au point de vue des états isomériques qu'il présente ; j'ai aussi entrepris des recherches sur divers alliages, sur les combinaisons du gaz ammoniac avec les chlorures, sur la fusion du carbonate de chaux. Diverses notes sont consacrées à la description d'appareils nouveaux

Enfin, tout dernièrement, j'ai obtenu de nouveaux sels cuivreux par une méthode générale qui a fait l'objet d'une première note à l'Académie des Sciences.

Je terminerai ce rapide exposé de mes travaux scientifiques en mentionnant que l'Académie des Sciences m'a fait l'honneur de me décerner le prix Houllevigue, en décembre 1896, pour l'ensemble de ces recherches.

Voici maintenant le résumé des diverses notes que j'ai présentées à l'Académie des Sciences ou des mémoires publiés dans les *Annales de Chimie et de Physique* ou autres recueils.

Cyanures de sodium et de baryum (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, XCII, 1338).

J'ai étudié les cyanures de sodium et de baryum que j'ai obtenus à l'état de pureté, à l'état anhydre et à l'état d'hydrates nouveaux. J'ai mesuré la chaleur de formation de ces divers corps, ainsi que leurs chaleurs de dissolution. J'ai indiqué les méthodes qui permettent d'obtenir ces corps purs malgré leur grande altérabilité.

Cyanures de strontium, de calcium et de zinc (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, XCII, 1417).

Le cyanure de strontium a été préparé avec les précautions qui avaient permis d'obtenir le cyanure de baryum pur; il se présente sous forme de cristaux orthorhombiques dont j'ai déterminé la forme cristalline; leur formule est $Sr(CAz)^2,4H^2O$, mais le cyanure n'a pas pu être déshydraté sans perte d'acide cyanhydrique et il n'a pas été obtenu anhydre. J'ai mesuré sa chaleur de formation et de dissolution.

Pour le cyanure de calcium, je n'ai pu l'obtenir ni anhydre, ni hydraté, mais seulement à l'état de dissolution moyennement concentrée; cependant, j'ai réussi à isoler un composé intermédiaire de décomposition, un oxycyanure nouveau, $3CaO, Ca(CAz)^2 + 15H^2O$, analogue à l'oxychlorure décrit par Rose. J'ai montré en outre, par l'action de l'alcool sur les solutions de cyanure de calcium, l'état de dissociation dans lequel se trouvent les dissolutions de ce corps.

On peut remarquer la difficulté décroissante éprouvée dans la préparation de ces cyanures alcalino-terreux, en rapport avec leur rang dans la famille des métaux alcalino-terreux : le cyanure de calcium n'a pas été isolé, ni à l'état anhydre, ni à l'état hydraté, le cyanure de strontium n'a été obtenu qu'à l'état d'hy-

drate, le cyanure de baryum a été obtenu à la fois à l'état anhydre et à l'état d'hydrate.

Les chaleurs de formation et de dissolution de l'oxycyanure de calcium ont été déterminées.

Pour le cyanure de zinc, j'ai réussi à l'obtenir non seulement à l'état amorphe, comme on le connaissait déjà, mais à l'état cristallisé ; j'ai mesuré les angles de ces cristaux qui dérivent d'un prisme orthorhombique. J'ai déterminé la chaleur de formation de ce corps.

Oxycyanures de plomb, de cadmium et de mercure

(Comptes rendus de l'Académie des Sciences, XCIII, 271).

En étudiant les procédés de préparation indiqués dans les traités de chimie pour les cyanures de plomb et de cadmium, j'ai montré que l'on n'obtenait pas ces composés, mais bien des cyanures tels que $2PbO, Pb(CAz)^2, H^2O$ pour le plomb et $CdO, 2Cd(CAz)^2, 5H^2O$ pour le cadmium. De plus, j'ai réussi à obtenir le cyanure de cadmium pur, que les procédés ordinaires donnent plus ou moins mélangé d'oxyde. J'ai déterminé la chaleur de formation de ces corps.

J'ai fait des déterminations analogues pour l'oxycyanure de mercure $Hg(CAz)^2, HgO$, et pour un autre, $3Hg(CAz)^2, HgO$, obtenu au cours de ces recherches. Ces derniers corps font explosion quand on les chauffe vers 175°.

Chaleur de formation de l'acide ferricyanhydrique

(Comptes rendus de l'Académie des Sciences, XCIV, 449).

J'ai déterminé tout d'abord la chaleur de formation du ferricyanure de potassium, et comme cette mesure est délicate, j'ai employé quatre méthodes distinctes, en recherchant pour chacune d'elles si la réaction théorique supposée était bien exacte et complète. Cette étude m'a conduit à rejeter deux de ces méthodes et à adopter les deux autres qui m'ont fourni des nombres concordants.

Sur l'acide ferricyanhydrique (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, XCIV, 531).

Après avoir essayé les méthodes classiques pour la préparation de l'acide ferricyanhydrique, n'ayant obtenu que des composés très impurs, j'en ai employé une autre, l'action ménagée du brome sur l'acide ferrocyanhydrique, qui m'a permis d'obtenir l'acide ferricyanhydrique, mais en dissolution seulement et mélangé d'acide bromhydrique. J'ai pu cependant mesurer sa chaleur de neutralisation par la potasse et en déduire sa chaleur de formation.

J'ai étudié les équilibres qui se produisent entre l'acide ferricyanhydrique et l'acide sulfurique d'une part, entre l'acide ferricyanhydrique et l'acide tartrique d'autre part, quand on met ces divers acides en présence d'une quantité insuffisante de potasse.

Chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique et de quelques ferrocyanures (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, XCIV, 725).

Cet acide a été obtenu à l'état de pureté et analysé. On a mesuré ses chaleurs de formation et de dissolution, ainsi que les quantités analogues pour les ferrocyanures d'ammonium, de baryum et de calcium. Ces derniers nombres ont montré que l'acide ferrocyanhydrique est très voisin de l'acide chlorhydrique au point de vue thermochimique.

Chaleur de formation de l'acide sulfocyanique et de quelques sulfocyanates (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, XCIV, 797).

J'ai étudié avec soin la réaction qui sert à obtenir le sulfocyanate de potassium et j'ai constaté la présence de composés intermédiaires qui se produisent tout d'abord. J'ai déterminé la chaleur de formation, à l'état dissous, de l'acide sulfocyanique, ainsi que les chaleurs de formation et de dissolution des sulfocyanates de soude, d'ammoniaque, de plomb, de mercure et d'argent. Ces chaleurs de formation sont intermédiaires entre celles des iodures et des bromures des mêmes métaux.

Chaleurs de formation des composés palladeux (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, XCV, 295).

J'ai déterminé les chaleurs de formation des principaux composés du palladium (déjà déterminées, au moins pour quelques-unes, par Thomsen, mais par une méthode peu rigoureuse). J'ai trouvé des nombres un peu différents. Le principal but que je me proposais dans ces recherches était d'expliquer pourquoi le palladium est le seul métal dont les sels précipitent par le cyanure de mercure, circonstance heureuse qui a amené Wollaston à la découverte du palladium. La chaleur de formation du cyanure de palladium montre qu'il doit en être ainsi en effet. J'ai déduit en outre de mes expériences que, vis-à-vis de l'oxyde de palladium, l'affinité des hydracides, acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et cyanhydrique est exactement l'inverse de ce qu'elle est avec les bases fortes telles que la soude : l'acide cyanhydrique déplace les autres hydracides vis-à-vis de l'oxyde de palladium ; l'acide iodhydrique déplace seulement l'acide bromhydrique et l'acide chlorhydrique, mais non l'acide cyanhydrique, etc. Ces résultats montrent que l'énergie relative des acides ne dépend pas uniquement d'eux-mêmes ; elle dépend aussi des bases en présence desquelles on les met. M. Berthelot avait déjà montré des exemples d'un renversement partiel d'affinités avec certains sels de mercure et d'argent ; l'intérêt que présente le palladium est qu'avec ce métal, ce renversement est complet.

Sur l'oxydation du cuivre (*en commun avec M. Debray*) (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, XCIX, 688).

Sur la décomposition de l'oxyde de cuivre par la chaleur (*en commun avec M. Debray*) (*même recueil*, XCIX, 583).

Dans ces deux notes, M. Debray m'a fait l'honneur de m'associer à ses nouvelles recherches sur la dissociation : la dissociation de l'oxyde noir de cuivre CuO en oxyde rouge Cu^2O et oxygène est un nouvel exemple des phénomènes de la dissociation ;

c'est même le meilleur que l'on puisse citer, la réabsorption de l'oxygène par l'oxyde rouge étant beaucoup plus complète quand la température baisse que celle de l'acide carbonique par la chaux dans la dissociation classique du carbonate de chaux. Non seulement la pression de l'oxygène qui reste après le refroidissement n'est plus appréciable avec un manomètre, mais encore le vide est tel qu'une bobine de Ruhmkorff suffisante pour fournir dans l'air des étincelles de 10 millimètres, ne peut plus en donner entre des fils placés dans ce vide et distants seulement de 1 millimètre.

Les phénomènes observés, lorsque le mélange d'oxyde noir CuO non décomposé et de Cu^2O est fondu, montrent qu'il n'y a plus de tension de dissociation ; c'est un nouveau rapprochement entre les phénomènes de dissociation et de vaporisation : de même que la tension de vapeur d'un liquide diminue quand on y dissout un corps, d'autant plus que la solution est plus concentrée, de même la tension de dissociation varie à mesure que le corps, qui se dissocie, l'oxyde noir de cuivre, contient une plus grande quantité d'oxyde rouge.

Ces faits montrent en outre que les oxydes de cuivre Cu^3O^3 et Cu^3O^2, décrits par M. Schutzenberger et M. Maumené, n'existent pas.

Les vitesses d'oxydation du cuivre métallique et de l'oxyde rouge de cuivre montrent en outre pourquoi c'est l'oxyde noir qui se forme dans l'oxydation directe du cuivre et non l'oxyde rouge, contrairement à ce que l'on pourrait prévoir d'après les données thermiques.

Sur les oxydes de cuivre (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, C, 999, et *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*).

J'ai vérifié, à l'aide des méthodes thermochimiques, que les composés Cu_3O_3 et Cu^3O^2 qui, d'après les recherches précédentes, n'existaient pas aux températures élevées où nous avons opéré, ne s'étaient pas non plus formés ensuite par refroidissement.

La principale difficulté de ce travail était de trouver un corps capable d'attaquer ces oxydes de cuivre dans un calorimètre,

c'est-à-dire à la température ordinaire et rapidement ; or, on sait que beaucoup d'oxydes, et l'oxyde de cuivre est du nombre, ne se dissolvent qu'à grand'peine dans les acides lorsqu'ils ont été préalablement chauffés fortement. Après divers essais j'ai constaté qu'un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'iodure d'ammonium permettait d'attaquer, en quelques minutes, l'oxyde de cuivre, même calciné à la température de fusion de l'or ; il se produit une réaction complexe ; il y a mise en liberté d'iode et formation d'iodure cuivreux. Cette méthode m'a permis, en outre, d'étudier la question qui fait l'objet de la note suivante.

Sur deux états différents de l'oxyde noir de cuivre *(Comptes rendus de l'Académie des Sciences, CII, 1161).*

Je montre dans cette note que l'oxyde noir de cuivre présente, selon la température à laquelle on l'a préparé, des propriétés bien différentes. Soumis à des températures ne dépassant pas 440° il se dissout facilement dans la plupart des acides ; après avoir été calciné au rouge vif, il a encore la même composition, mais il ne se dissout plus ou avec une extrême lenteur dans les acides même concentrés et bouillants. Ce fait est connu pour un certain nombre d'oxydes mais on n'a pas pu mesurer les quantités de chaleur qui président à ces phénomènes, parce que l'attaque des oxydes calcinés ne peut se faire dans un calorimètre ; j'ai réussi, pour l'oxyde de cuivre calciné, à le dissoudre en employant le mélange indiqué dans la note précédente et j'ai constaté ainsi que l'oxyde préparé à basse température se changeait en oxyde difficilement attaquable en dégageant deux Calories par molécule.

Ces recherches conduisent à produire l'oxydation du cuivre à basse température, lorsqu'on veut le transformer en sulfate de cuivre ; c'est ce qu'ont remarqué, en effet, certains fabricants de sulfate de cuivre.

Sur l'analyse des gaz : séparation de l'hydrogène dans les mélanges gazeux *(Mémoires de la Société des*

Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 3e série II, p. 69).

Lorsqu'un mélange de gaz a été traité par les divers réactifs absorbants, il peut rester de l'azote, de l'hydrogène, du méthane et de l'éthane ; on ne connaît, en effet, pour ces gaz aucun procédé d'absorption. Pour déterminer la composition d'un pareil mélange, on a recours aux méthodes eudiométriques. On peut cependant absorber l'hydrogène par une réaction particulière, ce qui simplifie d'autant la complexité du mélange et permet de tirer de la combustion eudiométrique du résidu des nombres plus exacts. En outre, dans un mélange d'azote et d'hydrogène, on peut déterminer les proportions de ces gaz sans avoir recours à l'eudiométrie. La réaction utilisée consiste dans la réduction de l'oxyde de cuivre ; elle peut être employée par suite des faits suivants : 1° La réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène commence vers 260° ; 2° L'oxyde de cuivre ne fournit pas d'acide carbonique avec les carbures saturés au-dessous de 440°. On peut donc, en opérant à une température comprise entre 260 et 440, ce qu'il est facile de réaliser très simplement à cause de l'écart de ces températures, séparer l'hydrogène des carbures saturés. L'opération est commode à faire dans une cloche courbe dont la partie horizontale est assez longue pour contenir la presque totalité du gaz. On emploie l'oxyde de cuivre sous forme d'un mélange fondu et compact des deux oxydes CuO et Cu^2O ; on n'introduit pas ainsi de l'air comme on le ferait avec l'oxyde noir pulvérulent.

En outre, cette méthode permet de doser des carbures d'hydrogène mélangés de beaucoup d'hydrogène comme par exemple le gaz que dégage le sodium du commerce en présence de l'eau.

Sur un appareil permettant de faire des expériences calorimétriques à des températures plus élevées que la température ambiante (*Mém. de la Soc. des Sciences phys. et naturelles de Bordeaux*, (3) IV, p. 24).

Cet appareil consiste en une étuve d'Arsonval maintenue automatiquement à une température déterminée, dans laquelle se trouve placé un vase en laiton argenté contenant le calori-

mètre en platine de M. Berthelot. L'espace où se trouve le calorimètre est entièrement clos pour éviter le refroidissement par l'air extérieur. L'agitation du calorimètre et des fioles est produite par un petit moteur hydraulique. Les opérations habituelles de la thermochimie se font par ce procédé à peu près aussi commodément que dans la méthode ordinaire. On réalise le mélange de deux liquides, par exemple, en plaçant l'un dans le calorimètre et l'autre dans un ballon muni à sa partie inférieure d'un tube, deux fois recourbé en forme de siphon qui laisse échapper le liquide au moment où l'on amorce ; cet amorçage se fait très facilement en soufflant de l'extérieur au moyen d'un tube fixé sur le ballon par un bouchon fermant mal ; une fois le siphon amorcé on cesse de souffler et l'air qui rentre dans le ballon pour remplacer le liquide qui s'échappe est de l'air pris à l'intérieur de l'étuve et par suite à la même température que tout le reste du système. Les corrections dues au réchauffement et au refroidissement sont très faibles ; ainsi, dans une expérience, le calorimètre s'est refroidi de 0°002 par minute d'une façon régulière pendant près d'une heure.

Sur une nouvelle disposition de thermomètres à air *(Mémoires de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux* (3), IV, p. 35).

Ces deux modèles sont destinés à mesurer, pour les expériences de chimie surtout, les températures supérieures à 300°. Ils se composent d'un réservoir à air communiquant avec un manomètre à mercure par un tube capillaire ; l'un de ces thermomètres est à volume et à pression variables ; l'autre est à volume constant. L'un et l'autre reposent sur le même principe : pour que la colonne de mercure qui indique la pression de l'air du thermomètre puisse fournir des indications indépendantes des variations de la pression atmosphérique, il faut que la branche libre du manomètre contienne un gaz à pression constante. Cet espace communique pour cela avec une des branches d'un sorte de manomètre à eau, librement ouvert à l'air de l'autre côté ; une poire en caoutchouc pleine d'eau, permet de refouler plus ou moins de ce

liquide dans le manomètre et d'en faire varier le niveau ; on compense ainsi les variations de pression atmosphérique.... L'appareil porte donc deux graduations, l'une indiquant les degrés et l'autre indiquant les divisions où l'on doit amener le niveau de l'eau du manomètre à eau pour compenser la variation de hauteur barométrique. Il suffit au moment de faire une lecture de lire le baromètre, puis d'amener le niveau de l'eau à la division correspondant à cette pression barométrique et de lire ensuite la température indiquée par la colonne de mercure.

Sur une nouvelle machine pneumatique à mercure (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, IX, p. 285). Le remontage du mercure est produit à l'aide de la pression de l'eau de la Ville.

Expériences sur les alliages des métaux alcalins (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, XII, p. 338).

On sait que le potassium et le sodium fondus en proportions convenables donnent un alliage qui reste liquide à la température ordinaire Son apparence est tout à fait celle du mercure mais sa densité est inférieure à celle de l'eau. On peut faire varier notablement les proportions des deux métaux sans que le mélange obtenu cesse d'être liquide ; cet alliage peut donc tenir en dissolution un excès de l'un ou de l'autre des deux métaux. Pour déterminer la composition exacte de cet alliage, j'ai employé la méthode thermochimique ; j'ai mesuré la chaleur dégagée par l'action de l'eau sur les mélanges suivants Na^2K, NaK, NaK^2, NaK^3 (les mélanges Na^3K ou NaK^4 sont solides et n'ont pas été étudiés); j'ai profité en outre des appareils que j'avais imaginés afin de faire sans danger ces expériences au sein de la masse d'eau calorimétrique, pour revoir les chaleurs de formation des composés du potassium et du sodium, déterminés par Thomsen ; j'ai corrigé légèrement ces nombres. J'ai dû aussi déterminer les chaleurs spécifiques à l'état liquide et les chaleurs latentes de fusion de ces métaux. Il est résulté de la discussion de ces divers nombres que l'alliage défini de sodium et de potassium liquide a pour formule NaK^2 comparable par sa formule aux composés K^2H, Na^2H, Pd^2H que l'on a aussi considéré comme des alliages.

Combinaisons du potassium et du sodium avec le gaz ammoniac (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CIX, 900).

C'est là la première note d'une série que j'ai consacrée à l'étude de ces composés, intéressants à la fois par leur formule et par leurs réactions vives et variées, s'effectuant à la température ordinaire et au-dessous ; il en résulte que, dans les cas peu fréquents où ces corps se comportent comme les métaux alcalins eux-mêmes, les corps obtenus sont purs, sans mélange avec les produits provenant de l'attaque du verre. Mais le plus souvent les corps obtenus sont différents.

On sait que l'ammonium AzH^4 n'a pas été obtenu, l'existence même de son amalgame paraît douteuse ; les corps que j'ai étudiés dérivent de cet ammonium et ont pour formules respectivement AzH^3K et AzH^3Na ou plutôt $(AzH^3K)^2$ et $(AzH^3Na)^2$ comme je l'ai montré en déterminant leurs poids moléculaires par l'une des méthodes de M. Raoult. Fait curieux, ces combinaisons sont douées d'un magnifique éclat métallique ; elles sont plus rouges que le cuivre pur. Il est intéressant de remarquer que le radical ammonium AzH^4 non isolé, qui a les propriétés chimiques d'un métal, donne des dérivés AzH^3K et AzH^3Na qui, eux, possèdent les propriétés physiques des substances métalliques. Ces ammoniums sont solubles dans le gaz ammoniac liquéfié et donnent des liquides d'aspect métallique présentant des propriétés curieuses : la lumière qui se réfléchit normalement sur ces dissolutions est d'un rouge foncé ; celle qui se réfléchit sous une incidence rasante est jaune verdâtre ; l'aspect est d'ailleurs toujours métallique. Pour les incidences intermédiaires la couleur passe graduellement du rouge au jaune. La théorie de la réflexion métallique prévoit bien l'existence de ces phénomènes, mais avec les métaux ordinaires les changements de nuances qu'éprouve la lumière réfléchie sous divers incidences ne sont guère sensibles à l'œil, bien qu'on puisse les montrer par des mesures précises. J'attribue ces phénomènes particuliers à ce que ces liquides, bien qu'opaques, sont cependant transparents en couches minces d'une façon beaucoup plus notable que les métaux eux-mêmes.

Dans la première note citée plus haut, j'ai repris les expériences contradictoires de Gore, Weyl et Seeley et montré que le gaz ammoniac liquéfié dissolvait le sodium en donnant un liquide d'aspect métallique qui jouit des propriétés suivantes : si pour un atome de sodium, ce liquide contient une vingtaine de molécules d'ammoniac la pression de ce gaz au-dessus du liquide diminue rapidement quand on enlève de l'ammoniac et que la solution se concentre. Cependant à partir d'un certain moment la tension devient constante ; elle se maintient à 170 cm. de mercure à la température de 0°. Au moment précis où cette pression est atteinte, la matière a pour composition Na + 5,3 AzH^3 mais ce n'est pas une combinaison $(Na^3(AzH^3)^{16}$ par exemple), malgré la constance de la tension car cette composition varie avec la température. La pression constante observée n'est donc pas une tension de dissociation mais une tension de vapeur. Si on continue d'enlever du gaz ammoniac, il se dépose un corps solide rouge, d'éclat métallique dont la composition correspond à AzH^3Na ; ce corps est soluble dans l'ammoniac liquéfié et la tension constante observée n'est autre que la tension de vapeur de l'ammoniac liquide saturé de sodammonium. Au début cette solution n'était pas saturée et la pression diminuait à chaque prise d'ammoniac. Lorsque la composition brute est devenue Na + 5, 3 AzH^3 ou AzH^3Na + 4,3 AzH^3 la solution est devenue saturée et la pression constante, du sodammonium solide se déposant au fur et à mesure de l'enlèvement de l'ammoniac. Lorsque tout le sodammonium s'est déposé il se dissocie si l'on continue d'enlever de l'ammoniac et, fait intéressant qui a soulevé une discussion théorique avec M. Bakhuis Roozeboom (*Comptes rendus*, CX, p. 134) et avec M. Moutier (*Comptes rendus*, t. CX, p. 518) cette tension de dissociation est égale à la tension de vapeur de la solution saturée.

Chaleur de formation du potassammonium et du sodammonium *(Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CIX, p. 965).

Ces ammoniums alcalins n'existant à la température ordinaire

que sous une pression de plusieurs atmosphères j'ai dû imaginer des appareils spéciaux permettant de faire ces déterminations avec précision et en tenant compte du froid produit par la détente du gaz ammoniac contenu dans l'appareil. J'ai trouvé les résultats suivants :

AzH^3 liquide + Na solide = AzH^3Na solide dégage + 0C,8
AzH^3 liquide + K solide = AzH^3K solide dégage + 1C,9

Comme d'autre part ces corps se dissocient facilement en ammoniac et en sodium il résulte de ces nombres que ces composés doivent avoir des réactions à très peu près aussi énergiques que celles des métaux alcalins eux-mêmes lorsque l'ammoniac n'intervient pas. Elle doit être, au contraire, notablement supérieure lorsque celle-ci intervient. Ainsi l'action du chlore qui dégage 105 Calories avec le potassium (par atome) dégage avec la quantité correspondante de potassammonium 144 Calories. De plus, ces ammoniums alcalins réagissent à la température ordinaire, grâce à leur solubilité dans le gaz ammoniac liquéfié, sur un grand nombre de corps qui n'attaquent les métaux alcalins qu'au-dessus de leur point de fusion, dans des conditions où le verre est altéré et vient souiller les produits obtenus.

Sur les combinaisons des métaux alcalins avec l'ammoniac (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CX, 238).

Cette note a été rédigée pour répondre à une communication de M. Roozeboom (*Comptes rendus*, CX, 134) qui pensait que l'égalité de la tension de dissociation et de la tension de vapeur de la solution saturée de sodammonium n'était égale qu'accidentellement, à cause de la température choisie (0°), mais qu'il ne devait plus en être ainsi à d'autres températures. Dans mes nouvelles expériences, j'ai de nouveau vérifié que la pression à 0° était bien exactement la même, au moins dans la limite d'erreur des expériences, limite que je crois pouvoir fixer à 1/5 de millimètre. De plus, pour rendre le fait plus frappant et indépendant des erreurs très faibles qu'on peut toujours commettre dans une mesure de pression, j'ai disposé l'expérience que voici : dans un tube

de verre, de 10 centimètres de long environ, j'ai renfermé du sodammonium liquide, en solution saturée, et du sodium métallique non en contact avec le liquide précédent ; ce sodium avait été obtenu par la dissociation d'un peu de sodammonium, ce qui donne un métal blanc comme l'argent, et absolument dépourvu d'aucun voile d'oxyde ; j'ai entouré ensuite le tube de glace fondante et l'ai abandonné à lui-même pendant près d'une heure. Si la solution saturée de sodammonium avait eu une tension supérieure, comme le pensait M. Roozeboom, à la tension de dissociation du sodammonium, le sodium à surface brillante contenu dans le tube se serait combiné à l'ammoniac et aurait donné cette coloration rouge métallique si facile à voir et qui se forme chaque fois que du sodium se trouve dans une atmosphère de gaz ammonium dont la pression dépasse la tension de dissociation ; or le sodium est resté blanc.

En outre j'ai vérifié le même fait à d'autres températures qu'à 0° mais avec une précision moindre parce qu'il est difficile d'obtenir des températures absolument fixes ; j'ai opéré à 10° et à + 22°4.

Je dois ajouter que M. Moutier qui a pris part ensuite à la discussion (*Comptes rendus*, CX, 518), a montré que les faits que j'avais observés n'étaient pas en contradiction avec la théorie de Gibbs.

Sur les combinaisons formées par l'ammoniac avec les chlorures (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXII, 337).

Ces combinaisons sont connues depuis longtemps pour la plupart des métaux ; toutefois on n'avait pas réussi à les obtenir avec les chlorures de sodium, de potassium et de baryum.

J'ai obtenu avec le chlorure de baryum le composé $BaCl^2 8AzH^3$ et si cette combinaison a échappé à Rose c'est très probablement à cause de l'extrême lenteur avec laquelle elle se produit quand on opère dans les conditions ordinaires de température et de pression. Grâce aux appareils qui me servaient pour les ammoniums alcalins, j'ai préparé cette combinaison rapide-

ment mais en employant le gaz ammoniac liquéfié. J'ai étudié la dissociation de ce corps.

Avec le chlorure de sodium j'ai obtenu le composé $NaCl\,5AzH^3$. Le sel marin se dissout dans le gaz ammoniac liquéfié et si on refroidit la solution vers — 30°, il se forme des cristaux allongés qui ont cette composition. Leur tension de dissociation atteint une atmosphère vers — 25°.

Je n'ai rien obtenu d'analogue avec le chlorure de potassium en opérant à des températures de plus en plus basses jusqu'à — 72°.

Sur l'amidure de sodium et sur un chlorure de disodammonium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXII, 392).

J'ai étudié la décomposition spontanée du sodammonium maintenu dans une atmosphère d'ammoniac de pression suffisante pour empêcher sa dissociation, soit à la lumière, soit à l'obscurité. Dans la note en question cette étude a été prolongée pendant 253 jours ; j'ai continué depuis, pendant près de trois ans. Le sodammonium se décompose suivant la formule :

$$AzH^3Na.\,AzH^3Na = 2AzH^2Na + H^2.$$

L'amidure de sodium ainsi obtenu est en petits cristaux blancs très réfringents, bien différents de la masse bleue ou verte qui représentait jusqu'alors l'amidure. Depuis mes expériences on a obtenu de l'amidure blanc amorphe, par une autre méthode. J'ai préparé de même l'amidure de potassium AzH^2K.

Dans la même note, je donne le résultat de l'action du sodammonium sur le chlorure de sodium. On obtient un composé AzH^2Na^2Cl que l'on peut appeler chlorure de disodammonium; des lavages faits avec du gaz ammoniac liquéfié le dissocient en chlorure de sodium qui se dissout et amidure qui reste.

Action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métaux (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXIII, 775). **Sur quelques alliages bien définis de sodium** (*Comptes rendus*, CXIV, 585).

J'ai fait des expériences sur l'aluminium, le zinc, l'argent, le

cuivre, métaux qui sont sans action, et sur le mercure, le plomb, l'antimoine et le bismuth, qui réagissent.

Le mercure a donné un amalgame Hg^4Na bien défini, dont M. Berthelot avait prévu l'existence comme une conséquence de déterminations thermochimiques faites sur des amalgames empiriques.

Avec le potassammonium j'ai de même obtenu un amalgame défini Hg^6K.

Le plomb décompose rapidement le sodammonium en donnant, lorsque le plomb est en excès une poudre bleu indigo foncé PbNa, $2AzH^3$ qui se dissocie en perdant son ammoniac (tension de dissociation 224 cm., 2 à $0°$) et en donnant une poudre grise PbNa. Lorsque c'est au contraire le sodammonium qui est en excés on obtient l'alliage $PbNa^2$. Ces deux composés s'échauffent rapidement dès qu'on les met à l'air, parfois même jusqu'à l'incandescence.

Avec le potassammonium j'ai aussi obtenu un alliage défini Pb^2K^2. L'antimoine m'a donné un composé bien défini $SbNa^3$ et le bismuth $BiNa^3$. Ces deux derniers corps, très oxydables, sont pyrophoriques. L'eau les décompose avec dégagement d'hydrogène sensiblement pur.

Sur les poids moléculaires du sodammonium et du potassammonium (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, CXV, 820).

J'ai déterminé ces poids moléculaires par les méthodes de M. Raoult, fondées sur la tension des vapeurs. J'ai employé la méthode statique et la méthode dynamique. Toutes les deux m'ont conduit à des nombres très voisins correspondant aux formules $Az^2H^6Na^2$ et $Az^2H^6K^2$ ou :

$$AzH^3Na - AzH^3Na \quad \text{et} \quad AzH^3K - AzH^3K$$

Sur la fusion du carbonate de calcium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXV, 934 et 1296). Ces deux notes sont relatives à l'expérience classique de Hall que M. Le-

chatelier venait de reproduire (*Comptes rendus*, CXV, 817). Dans cette note M. Lechatelier rappelle que l'expérience de Hall n'a pu être répétée avec succès, que Rose, Siemens, M. Cailletet notamment, n'avaient pu la reproduire ; il était donc intéressant de reprendre ces anciennes expériences. Pour cela, il a employé un appareil en acier où le carbonate de calcium pur était soumis entre deux pistons d'acier à une pression d'un millier de kilogrammes par centimètre carré. Le carbonate était chauffé intérieurement à l'aide d'une spirale de platine portée au rouge par un courant électrique. Dans ces conditions (température et compression énergique), M. Lechatelier avait obtenu du carbonate de calcium cristallisé, translucide, ressemblant à certains marbres. Le point de fusion de ce corps serait un peu inférieur à celui de l'or.

J'avais entrepris, à la même époque, des recherches sur ce sujet et j'avais remarqué la façon inexacte dont les traités de chimie, en général, rapportaient l'expérience de Hall : le carbonate de chaux aurait été fondu, malgré la dissociation de ce corps, grâce à la tension de l'anhydride carbonique dégagé. En réalité ce n'est pas là l'expérience de Hall. Ce savant a fondu le carbonate de chaux en utilisant, *en outre*, des pressions mécaniques considérables de 300 à 400 kilogrammes par centimètre carré. On sait, depuis longtemps, qu'un corps fortement comprimé fond en général à une température plus basse que sous la pression atmosphérique. Dans ses expériences, destinées à reproduire celles de Hall, M. Lechatelier s'est bien placé dans les mêmes conditions que Hall et, comme lui, a réussi à obtenir la fusion du carbonate de calcium, en poussant la compression jusqu'à 1.000 kilogrammes par centimètre carré.

Les expériences que j'avais entreprises avaient pour objet de voir si l'on pouvait fondre le carbonate de calcium sans le comprimer autrement qu'en le plaçant dans une atmosphère d'anhydride carbonique à une pression supérieure à sa tension de dissociation.

Dans une première expérience faite à la température de fusion de l'or sous une pression de 8 atm. (tension de dissociation), le carbonate de calcium pur, renfermé dans un tube de

platine protégé par un gros tube de fer, ne fut ni fondu, ni même aggloméré comme de la craie.

Dans une seconde expérience où la température, plus élevée, correspondait à une tension de dissociation de 17 atmosphères, j'obtins une craie extrêmement friable ; l'expérience avait d'ailleurs eu une durée trop courte, le tube de fer rouge s'étant gonflé, puis crevé sous cette pression.

Dans une autre expérience avec un tube de fer plus résistant, je pus atteindre une température correspondant à une tension de dissociation de 22 atmosphères. Là aussi l'expérience fut trop courte pour la même raison ; cependant, j'obtins une matière agglomérée comme la vraie craie ordinaire et non plus friable.

Enfin, dans une autre expérience où la pression ne put être mesurée, mon manomètre n'allant pas au delà de 25 atmosphères, j'obtins un petit culot très dur, présentant au microscope l'aspect d'un morceau de sucre ; on voyait de nombreux petits cristaux semblant réunis par un ciment blanc plus opaque. Ce fragment fut poli et transformé en lame mince transparente.

J'ai aussi fait quelques expériences sur de la craie ; il est plus facile de la fondre à cause des impuretés qui, suivant la loi générale, abaissent son point de fusion ; je l'ai transformé en masse à cassure saccharoïde, à éclats translucides, assez dure pour être polie et taillée en lame mince ; la température correspondait à une tension de dissociation de 15 atmosphères.

M. Lechatelier, dans une seconde note (*Comptes rendus*, CXV, 1009), opéra sans employer de pressions mécaniques et à 1020°, obtint une matière cristallisée de densité apparente, 1,8, d'une dureté analogue à la craie ; il conclut qu'il y avait eu fusion pâteuse ; il pense d'ailleurs que Hall ne se servait pas de pressions extérieures et que les nombres de 300 et 400 kilogrammes par centimètre carré que j'avais indiqués devaient être dus à une erreur du traducteur de Hall.

En réponse à cette note, j'ai fait remarquer (*Comptes rendus*, CXV, 1297) que j'avais bien obtenu déjà des résultats analogues, transformation du carbonate précipité en craies plus ou moins agglomérées, contractées et cristallisées, mais j'en avais conclu au contraire qu'il n'y avait pas eu fusion ; cette cohésion de la

matière obtenue, analogue à celle de la craie naturelle, corps qui, comme l'on sait, ne s'est pas formé par fusion, mais par dépôt et compression, ne me semblait pas permettre de conclure qu'il y avait eu fusion. Ce n'est que lorsque j'avais obtenu une substance assez dure pour être polie et taillée en lame mince (densité 2,57 au lieu de 2,7 pour le marbre) que j'ai admis la fusion.

Pour ce qui concerne les nombres de 300 et 400 kilogrammes attribuées à une erreur du traducteur de Hall (c'était Pictet), il n'est guère possible de l'admettre, et Hall donne souvent plusieurs évaluations de la pression qu'il emploie ; ainsi, il parle « d'une pression de 80 atmosphères, c'est-à-dire la même qui a lieu à environ un demi-mille de profondeur en mer », qui est insuffisante pour produire le phénomène ; au contraire « sous une pression de 173 atmosphères égalant celle de 5.700 pieds de profondeur dans la mer, c'est-à-dire plus d'un mille de profondeur, le carbonate de chaux peut se fondre complètement ». Ces évaluations multiples et concordantes d'une même pression ne permettent pas d'attribuer ces nombres à des erreurs du traducteur ou de l'imprimeur.

Je conclus donc que tant qu'on ne dépasse pas la température de fusion de l'or, il faut, pour obtenir la fusion, opérer dans les mêmes conditions que Hall et M. Lechatelier, c'est-à-dire avec une compression énergique. Pour fondre le carbonate de calcium sans l'aide de ces compressions, il faut, comme dans mes expériences, atteindre une température où la tension de dissociation du carbonate est voisine de 25 atmosphères.

Action de l'oxygène sur le sodammonium et le potassammonium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXVI, 1370).

Sans indiquer le dispositif adopté pour faire les expériences assez délicates relatées dans cette note et les suivantes, dispositif décrit tout au long dans un mémoire spécial (*Action de quelques gaz sur le sodammonium et le potassammonium*), voici les résultats : avec le sodammonium, j'ai obtenu : 1° le com-

posé AzH^2Na^2— OH; ce corps a bien la constitution indiquée par cette formule; ce n'est pas un mélange de composition $AzH_2Na + NaOH$ (voir *Action de quelques gaz*, p. 35); il correspond au chlorure AzH_3Na_2Cl que j'avais obtenu précédemment; 2° un oxyde de Na^2O^3; c'est une matière d'un rose pâle. Par l'action directe de l'oxygène sur le sodium, Gay-Lussac avait regardé comme probable l'existence d'un oxyde Na^2O^3, mais n'avait réussi à fixer sur deux atomes de sodium que 1 at. 57 d'oxygène au lieu de 3 qu'exigeait la formule; Vernon-Harcourt a obtenu le composé Na^2O^2, mais n'a pu aller au delà.

Avec le potassammonium, j'ai obtenu un oxyde blanc rosé K^2O^2 et un oxyde jaune K^2O^4. On semble obtenir en outre un composé K^2O^3, dont je n'ai pu établir nettement l'existence. Gay-Lussac avait obtenu par l'action de l'air sur le sodium K^2O^3, et Vernon-Harcourt K^2O^4.

Action de l'oxyde de carbone sur le sodammonium et le potassammonium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXVI, 1518).

Quand j'ai fait cette étude, on connaissait un composé gris, de formule brute KCO, soluble dans l'eau et obtenu par l'action directe de l'oxyde de carbone sur le potassium (Liebig). Le produit formé dans les mêmes conditions a été aussi décrit comme noir (Lerch) ou comme rouge (Brodie). Les propriétés des corps obtenus sont aussi très différentes; ils se dissolvent dans l'eau, tranquillement suivant les uns, avec une réaction violente suivant les autres ; tantôt ils sont explosifs, tantôt ils ne le sont pas, tantôt ils ne le deviennent qu'après l'action de l'air humide (Nietzky et Benckiser). Les auteurs ne sont d'accord que pour leur donner la composition représentée par la formule brute KCO.

En faisant agir de l'oxyde de carbone sur du potassammonium, j'ai obtenu un composé d'un blanc rosé, de formule brute KCO; il s'altère spontanément peu à peu en devenant brun, mais non pas noir. Tous les corps précédents avaient été préparés vers 100 et étaient stables à cette température; celui que j'ai obtenu détone, au contraire, avec violence à cette tem-

pérature ; il détone aussi, à la température ordinaire, au contact d'une trace d'air, d'une goutte d'eau, d'une trace d'anhydride carbonique, probablement parce que ces corps, en réagissant sur lui, dégagent assez de chaleur pour le porter à sa température d'explosion. Toutefois, on peut le dissoudre dans l'eau en faisant agir d'abord la vapeur d'eau à la température ordinaire, puis lorsque le corps est tombé en déliquescence, on peut ajouter de l'eau, sans que l'explosion se produise.

Le sodammonium donne aussi, avec l'oxyde de carbone, un composé NaCO détonant à 90° ou par le choc ou par l'eau. Bien que ces explosions soient peu violentes, le tube de verre est presque toujours brisé, probablement par la chaleur dégagée. Après divers essais infructueux, j'ai réussi à faire détoner cette substance sans que le tube qui la renfermait fut brisé ; j'ai pu analyser les produits de l'explosion ; la formule suivante représente la réaction :

$$4CONa = CO^3Na^2 + Na^2O + C$$

il se produit en outre des traces de cyanure de sodium. On remarquera que, d'après cette formule, cette explosion se produit sans dégagement de gaz. En réalité, on en trouve de très faibles quantités, principalement de l'azote et de l'hydrogène provenant de la petite quantité d'ammoniac resté dans le tube.

Action de l'azote, de l'oxyde azoteux et de l'oxyde azotique sur les ammoniums alcalins (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXVIII, 713).

L'azote est sans action.

L'oxyde azoteux donne, avec le potassammonium, une réaction complexe longuement discutée (*Action de quelques gaz*, etc, page 26). Tout d'abord, il se produit surtout de la potasse et de l'amidure :

$$Az^2O + Az^2H^6K^2 = AzH^2K + KOH + AzH^3 + Az^2$$

puis ensuite l'oxyde azoteux réagit sur l'amidure pour donner le sel de potassium de l'acide azothydrique Az^3H :

$$2AzH^2K + Az^2O = Az^3K + KOH + AzH^3.$$

En dissolvant dans l'eau le produit obtenu et en précipitant par l'azôtate d'argent, on obtient de l'azothydrate d'argent qui détone avec la plus grande violence. Un demi-milligramme de ce corps faisant explosion au fond d'un tube à essai, le perce d'un trou très petit sans le briser.

Avec le sodammonium, on obtient un composé analogue, Az^3Na.

Cette expérience est peut-être la seule où l'oxyde azoteux agit à la température ordinaire. Presque toujours, ce gaz ne réagit qu'à chaud, c'est-à-dire à des températures où il commence à se décomposer; il se comporte alors le plus souvent comme un mélange d'azote et d'oxygène. Ici, il a une action propre.

L'oxyde azotique donne des composés très bien définis, déjà connus à l'état de solution, mais non obtenus à l'état solide, ce sont les hypoazotites; j'ai obtenu ainsi AzOK et AzONa. Ils sont d'un blanc rosé. Ils réagissent énergiquement sur l'eau en se décomposant partiellement par suite de la chaleur dégagée.

Sur quelques combinaisons de l'ammoniac avec divers sels d'argent (En collaboration avec M. Croizier: *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXVIII, 1149).

Dans cette note, nous avons décrit diverses combinaisons ammoniacales, étudié leur dissociation et comparé les tensions observées P, à diverses températures absolues T, à celles que l'on peut calculer à l'aide de la formule bien connue :

$$\log. P = \frac{a}{T} + b \log T + c$$

Parmi les composés nouveaux, nous avons étudié $AgBr3AzH^3$; $2AgBr, 3AzH^3$; $AgBrAzH^3$; $AgIAzH^3$. Nous avons mesuré, en outre, les tensions de dissociation à diverses températures de ces composés et de quelques autres anciennement connus : $2AgIAzH^3$; $AgCyAzH^3$; $AzO^3Ag\ 3AzH^3$; $AzO^3Ag, 2AzH^3$; $AzO^3Ag\ AzH^3$.

Action du phosphure d'hydrogène sur le potassammonium et le sodammonium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXIX, 557).

En employant le même dispositif que pour les expériences

analogues, j'ai obtenu deux composés nouveaux que l'on peut appeler phosphidures de potassium et de sodium PH^2K et PH^2Na à cause de leur analogie avec les amidures des mêmes métaux. Ce sont des composés blancs que la chaleur décompose en phosphure d'hydrogène et phosphures tripotassique ou trisodique.

Action de quelques gaz sur les ammoniums alcalins (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 4e série, tome V).

Ce mémoire est le développement des notes publiées aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et analysées plus haut.

Sur l'existence du sulfate cuivreux (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXXV, 948).

J'ai obtenu à l'état de combinaison avec l'oxyde de carbone, du sulfate cuivreux, mais en solution dans l'eau, en faisant réagir simultanément de l'oxyde de carbone et du cuivre sur une solution de sulfate de cuivre. La réaction est très lente. Cette dissolution se dissocie d'une façon intéressante : lorsqu'on fait le vide et que la pression n'est plus que de quelques millimètres, l'oxyde de carbone se dégage et du cuivre métallique apparaît à la surface et forme sur le ménisque une croute concave, qui reproduit la forme du ménisque ; elle augmente peu à peu d'épaisseur, et lorsque tout l'oxyde de carbone est parti, elle est assez cohérente pour pouvoir résister à une légère agitation. En même temps, la liqueur d'abord incolore est devenue bleue : cette combinaison se dissocie donc en oxyde de carbone, cuivre et sulfate de cuivre.

J'ai depuis continué ces expériences, obtenu la combinaison de sulfate cuivreux et d'oxyde de carbone à l'état cristallisé et observé des phénomènes analogues avec d'autres sels, en particulier avec l'acétate et le formiate ; mais je n'ai rien publié à ce sujet, mes expériences étant encore incomplètes.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES MÉMOIRES ET OUVRAGES

publiés par M. Alexandre Joannis.

1881

Cyanures de sodium et de baryum (*Comptes rendus*, XCII, 1338).

Cyanures de strontium, de calcium et de zinc (*Comptes rendus*, XCII, 1417).

1882

Chaleur de formation de l'acide ferricyanhydrique (*Comptes rendus*, XCIV, 449).

Sur l'acide ferricyanhydrique (*Comptes rendus*, XCIV, 531).

Chaleur de formation de l'acide ferrocyanhydrique et de quelques ferrocyanures (*Comptes rendus*, XCIV, 725).

Chaleur de formation de l'acide sulfocyanique et de quelques sulfocyanates (*Comptes rendus*, XCIV, 797).

Chaleur de formation des composés palladeux (*Comptes rendus*, XCV, 295).

1883

Publication de la monographie *Cyanogène et cyanures* qui fait partie de l'Encyclopédie chimique de M. Frémy.

1884

Sur l'oxydation du cuivre (en collaboration avec M. Debray. *Comptes rendus*, XCIX, 688).

Sur la décomposition de l'oxyde de cuivre par la chaleur (en collaboration avec M. Debray. *Comptes rendus*, XCIX, 583).

Publication de la monographie *Le Fer et ses composés*, qui fait partie de l'Encyclopédie chimique de M. Frémy.

1885

Sur les oxydes de cuivre (*Comptes rendus*, C, 999).

Publication de la monographie *Le mercure et ses composés* qui fait partie de l'Encyclopédie chimique de M. Frémy.

1886

Sur deux états différents de l'oxyde noir de cuivre (*Comptes rendus*, CII, 1161).

Sur l'analyse des gaz (*Mém. de la Soc. des Sc. phys. et natur. de Bordeaux* (3), II, 69).

1887

Sur une nouvelle machine pneumatique à mercure (*Annales de chimie et de physique* (6), XI, 285).

Expériences préliminaires sur les alliages des métaux alcalins (*Même recueil* (6), XII, 338).

1888

Sur un appareil permettant de faire des expériences calorimétriques à des températures plus élevées que la température ambiante (*Mém. de la Soc. des sc. phys. et natur. de Bordeaux* (3), IV, 24).

Sur deux nouveaux thermomètres à air pour expériences de chimie (*Même recueil* (3), IV, 35).

1889

Combinaisons du potassium et du sodium avec le gaz ammoniac (*Comptes rendus*, CIX, 900).

Chaleurs de formation du potassammonium et du sodammonium (*Comptes rendus*, CIX, 965).

1890

Sur les combinaisons des métaux alcalins avec l'ammoniac (*Comptes rendus*, CX, 238).

1891

Sur les combinaisons formées par l'ammoniac (*Comptes rendus*, CXII, 337).

Sur l'amidure de sodium et sur un chlorure de disodammonium (*Comptes rendus*, CXII, 392).

Action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métaux (*Comptes rendus*, CXIII, 795).

1892

Sur quelques alliages bien définis de sodium (*Comptes rendus*, CXIV, 585).

Sur les poids moléculaires du sodammonium et du potassammonium (*Comptes rendus*, CXV, 820).

Sur la fusion du carbonate de calcium (*Comptes rendus*, CXV, 934).

Sur la fusion du carbonate de calcium (*Comptes rendus*, CXV, 1296).

1893

Action de l'oxygène sur le sodammonium et le potassammonium (*Comptes rendus*, CXVI, 1370).

Action de l'oxyde de carbone sur le sodammonium et le potassammonium (*Comptes rendus*, CXVI, 1518).

1894

Action de l'azote, de l'oxyde azoteux et de l'oxyde azotique sur les ammoniums alcalins (*Comptes rendus*, CXVIII, 713).

Sur quelques combinaisons de l'ammoniac avec divers sels d'argent (*Comptes rendus*, CXVIII, 1149, en collaboration avec M. Croizier).

Action du phosphure d'hydrogène sur le potassammonium et le sodammonium (*Comptes rendus*, CXIX, 557).

Action de quelques gaz sur les ammoniums alcalins (*Mém. Soc. des Sc. phy. et natur. de Bordeaux* (4), V).

1895

Publication du premier volume du *Traité de chimie organique appliquée* (décembre 1895).

1896

Publication du second volume du *Traité de chimie organique appliquée.*

1897

Sur l'existence du sulfate cuivreux (*Comptes rendus*, CXXV, 948).

Publication du *Cours élémentaire de chimie.*

OUVRAGES DIVERS

Cyanogène et cyanures, 250 p. in-8° | Fer et ses composés, 167 p. in-8° | Mercure et ses composés, 183 p. in-8° } Font partie de l'Encyclopédie chimique de M. Frémy.

Thèse de doctorat ès sciences physiques.

Tous les articles de physique publiés dans la *Grande Encyclopédie.*

Traité de chimie organique appliquée, 2 forts volumes grand in-8°, 1400 pages, chez Gauthier-Villars.

Cours élémentaire de chimie, 862 pages in-8°, chez Baudry

RENSEIGNEMENTS DIVERS

Né à Paris, le 18 août 1857.

Elève de l'Ecole normale supérieure, promotion de 1877.

Licencié ès-sciences mathématiques, 1879.

Licencié ès-sciences physiques, 1879.

Agrégé des sciences physiques et naturelles, 1880

Docteur ès-sciences physiques, 1882.

Préparateur à l'Ecole des Hautes Etudes au Collège de France, 1880-1882.

Préparateur à l'Ecole normale supérieure, 1883-1884.

Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Bordeaux, 1884-1887.

Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Marseille, mai à octobre 1887.

Chargé d'un cours de chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Bordeaux, 1887-1889.

Ce cours est transformé en chaire (juillet 1889).

Professeur titulaire (1) de chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Bordeaux, 1889-1894.

Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris depuis 1894.

Officier d'Académie, juillet 1888.

Officier de l'Instruction publique, avril 1895.

Lauréat de l'Institut, prix Houllevigue, décembre 1896.

Présenté en seconde ligne par le Collège de France et l'Acamie des Sciences pour la chaire de chimie minérale du Collège de France (1897).

(1) Professeur de 4e classe en 1889, promu à la 3e classe le 1er janv. 1894, au choix.

Programmes des cours publics de chimie industrielle professés à la Faculté des Sciences de Bordeaux de 1888 à 1894.

Je présente les programmes suivants seulement à titre de renseignements sur mon enseignement à Bordeaux, mais non comme indication de ce que je ferais, le cas échéant, au Conservatoire des Arts et Métiers. Diverses considérations locales m'ont fait choisir certains sujets et écarter certains autres qui étaient traités par un de mes collègues, M. Gayon, dans un cours public de chimie agricole. En outre, comme dans cette période de temps nous avions fondé, M. Gayon et moi, une Ecole de chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture, j'ai dû me préoccuper de traiter, en des conférences réservées aux élèves de cette école, certains sujets pouvant les intéresser d'une façon spéciale, étant donné l'espoir que nous avions de les placer chez des industriels de la région du sud-ouest. C'est ainsi que j'ai traité des poteries, des matières grasses, etc.

Ces réserves faites, voici le programme de mes cours publics :

Année 1888-1889

Généralités. — Rôle de la science dans l'industrie. — Histoire d'une grande industrie chimique : la soude; historique du procédé Leblanc, son origine, son apogée, sa disparition progressive devant la fabrication de la soude à l'ammoniaque ; causes qui ont retardé sa disparition ; industries connexes de l'acide chlorhydrique et des chlorures décolorants, et renchérissement de l'ammoniaque ; atténuation de ces causes à l'aide de nouveaux procédés de préparation du chlore et de l'extraction de l'ammoniaque des fours à houille. Triomphe du procédé à l'ammoniaque. Quelques résultats de statistique : bénéfices retirés du procédé à l'ammoniaque et bénéfices nuls pour le procédé Leblanc en 1883. Nombre d'usines pratiquant le procédé Leblanc

fermées dans le courant de 1883 dans les principaux pays. Proportion de la soude fournie par le procédé à l'ammoniaque dans divers pays pour 1886.

Le soufre. — Etat natif : gisements divers. Pyrites. Résidus de fabrique pouvant fournir du soufre. — Propriétés physiques et chimiques.—Extraction du soufre; solfatares; traitements des minerais de soufre par fusion : calcarelli et calcaroni ; marche et durée de l'opération ; rendements variables avec la richesse du minerai ; fusion à la vapeur; procédés par distillation : doppioni, appareil à réchauffeur, four de Swoszowice ; procédés par dissolution dans le sulfure de carbone; soufre des pyrites : procédés de Bohême, de Silésie, de Fahlun; procédé Perret. — Soufre des marcs de soude : méthodes par oxydation, procédés Mond, Schaffner, Bucquet, Schaffner et Helbig. — Soufre de l'épuration du gaz.

Raffinage du soufre : appareils Michel, Feissat et Parry, Signoret, Lamy, Déjardin, de Radabay, Allemand.

Soufre en fleurs, soufre en canons, usages.

Quelques données statistiques sur le soufre exporté de Sicile et sur la production du soufre en Europe.

Acide sulfureux : propriétés. Préparations. Fours à soufre : four Blair. Fours à Pyrite : fours coulant, four de Marseille ; four Olivier-Perret. Four Gerstenhœfer. Appareil Hasenclever. Applications.

Acide sulfurique : anhydride et hydrates ; propriétés. Historique de la fabrication. Principes de la fabrication : production de l'acide sulfureux ; refroidissement des gaz ; tour de Glover, ses divers rôles ; composition des gaz à l'entrée et à la sortie ; marche de la température. Chambres de plomb : grandes et petites chambres, volumes ; essais tentés pour remplacer le plomb. Appareils auxiliaires des chambres : prises d'essai, etc. Tour de Gay-Lussac. Conduite de la fabrication : analyse des gaz des chambres ; essais de l'acide obtenu. Concentration dans le plomb et le platine ; alambic de Matthey ; appareil Faure et Kessler. Purification. Théorie de la fabrication : théories diverses. Applications.

Fabrication de la soude : Procédé Leblanc : principe de la

méthode; matières premières; 1° fabrication du sulfate de soude. Appareils anciens à une ou à deux périodes; fours à flamme et à reverbère; avantages et inconvénients; fours à moufle; fours à cuvette. Fours mécaniques : fours Goodmann, Cammack et Walter, Maclear. Procédé Hargreaves pour le sulfate de sodium. 2° Extraction du sel marin. Disposition d'un marais salant, dimensions relatives de ses parties, évaporation de l'eau de mer. Traitement des eaux-mères. Sel gemme . exploitation par les procédés des mines, exploitation par dissolution continue ou discontinue. Fabrication de la soude : théories du procédé Leblanc. Fours anciens; fours mécaniques. Lessivage méthodique. Procédés à l'ammoniaque. Procédé Schlœsing et Rolland, procédé Solvay, procédé Boulouvard, nouveau procédé Schlœsing. Description détaillée de ces quatre procédés. Autres procédés : procédé à la triméthylamine, etc.

Année 1889-1890.

Les métallurgies du fer, du cuivre et de l'aluminium et l'industrie de la cellulose à l'Exposition universelle de 1889.

Les progrès de la métallurgie de l'acier en 1867, 1878 et 1889. Développements des procédés basiques; production d'aciers de dureté exceptionnelle; la lutte de l'obus et de la cuirasse. Recherches théoriques sur les propriétés du fer et de l'acier.

Métallurgie du fer. Minerais oxydés, carbonatés, gisements et teneurs. Propriétés du fer et de ses oxydes. Fabrication de la fonte. Matières premières : minerais, combustibles, fondants; traitements du minerai : concassage, lavage, grillage. Combustibles : charbon de bois, lignite, houille crue, anthracite, coke. Influence des cendres des combustibles sur la qualité des fontes; influence des combustibles sur les gaz du gueulard. Fondants calcaires et siliceux. Haut-fourneaux : profils; haut-fourneaux trapus et élancés; hauteur et volume; rendements et consommations par rapport au volume. Détails : gueulard, parois, tuyères, creuset. Soufflerie; chauffage de l'air; appareil Whitwell. Mise en marche d'un haut fourneau, roulement, mise hors feu. Marche normale. Dérangements et accidents; allure trop chaude, allure

trop froide. Essai d'utilisation des scories : laine minérale, briques, etc.

Les fontes. Influence de leur composition sur leurs propriétés ; influence du carbone, du silicium, du soufre, du phosphore, de l'arsenic, du manganèse et de divers métaux, au point de vue de la dureté, de la résistance à la traction et à l'écrasement. Classification des fontes.

Le fer. Historique : Procédé Catalan ; affinage de la fonte ; puddlage gras, chaud, bouillant ou maigre, sec, froid; puddlage mécanique, cinglage, corroyage.

L'acier. Puddlage. Convertisseurs Bessemer à garniture acide ou basique. Procédés Martin acide ou basique. Description du Bessemer acide, disposition d'un atelier Bessemer; qualités que doivent présenter les fontes ; les quatre périodes de Tchernoff. Emploi du spectroscope, apparition et disparition des raies ; addition de spiegel. Description du Martin acide ; four Pernot, four Ponsard. Déphosphoration : Bessemer basique. Martin basique. Procédés anciens. Cémentation, acier au creuset. Classification des aciers. Influence de la composition chimique des aciers sur leurs propriétés. Constitution des aciers ; théories de Tchernoff, d'Osmond et de Werth. Analyse des fers, fontes et aciers.

Le cuivre. Propriétés. Minerais. Métallurgie ; principe ; grillage en tas, en stalles ; fours à cuves ; fours Perret, Hasenclever, Kerpely, Gerstenhofer ; four rotatoire mécanique. Méthodes anciennes : grillages, fusions, affinages. Méthode Rivot et Philipps. Procédés Manhès. Traitement des minerais de cuivre par la voie humide. Procédé de Rio-Tinto ; procédé par chloruration, procédés Dœtsch, Roswag, Elkington, Blas et Miest. Alliages du cuivre : composition, fabrication, analyses.

L'aluminium. Ancien procédé : procédé Sainte-Claire Deville ; préparation du sodium : procédé Castner. Fabrication de l'alumine : méthode de Salindres, procédé Bayer, Webster. Procédés à la cryolithe. Procédés électrolytiques : procédé Cowles.

La cellulose et ses applications. Propriétés. Fabrication du papier : triage, coupage et lessivage des chiffons ; piles blanchisseuses. Emploi de l'alfa, de la paille, du bois. Machines à papier.

Celluloses nitrées : coton-poudre, collodion, soie artificielle.

Année 1890-1891

Principaux métalloïdes et leurs applications industrielles. Généralités sur les lois de la chimie. Dissociation et thermochimie : leurs applications industrielles. Oxygène et ozone. Propriétés et applications. Anciens procédés. Procédé Brin Oxygène comprimé.

Hydrogène. Propriétés, préparation : appareil Giffard ; gaz à l'eau ; appareil de Fages ; procédé White, procédés Leprince, Isoard, Baldamus et Grune.

Les eaux. Industrie de la glace ; composition des eaux ; traitement des eaux ; clarification, filtrage. Les eaux pour l'alimentation des chaudières.

Soufre, acide sulfureux, acide sulfurique (programme analogue à celui qui a été développé plus haut, année 1888-1889, mais traité plus succinctement). Sulfure de carbone. Propriétés physiques et chimiques. Fabrication : procédés Deiss, Gérard : procédé de Swoszowice ; appareil Labois. Analyse, dosage ; applications. Sulfo-carbonates ; fabrication : procédés Delachanal et Mermet, Finot et Bertrand, Gélis, Muntz, Falières. Acide azotique : préparation, impuretés, purification, analyse, usages. Azotates : nitrification. Chlore ; propriétés. Procédés anciens ; régénération de l'oxyde de manganèse, procédé Weldon. Procédé Deacon ; procédé Weldon Péchiney. Industrie des chlorures décolorants : chlorure de chaux, fabrications anciennes, chambres en maçonnerie, chambres de plomb ; théories sur sa constitution.

Année 1891-1892

Suite des principaux métalloïdes. Le brome. Historique, propriétés. Procédé ancien, procédés de Stassfurt et de Leopoldshall. Statistique : brome produit en France, à Stassfurt et à Leopoldshall, en Ecosse, dans l'Amérique du Nord. Usages. *Iode.* Historique, propriétés. Etat naturel : Iode du Mexique, iode des varechs ; sources salées ; azotate de sodium du Chili ; phosphates naturels du Lot et du Tarn-et-Garonne Extraction de

l'iode ; iode des varechs, procédés suivis en France et en Ecosse : procédé Vitali ; procédé Pellieux et Allary ; salpêtre du Chili. Falsifications, usages. Statistique (France, Ecosse et Pérou). *Fluor* : découverte, propriétés. *Acide fluorhydrique* : applications à la gravure sur verre, verres dépolis ; analyse des silicates. *Ammoniac*. Propriétés, constitution des sels ammoniacaux. Etat naturel : houille, eaux vannes, matières animales, vinasses de betteraves, guano, sulfate d'ammoniaque de Toscane. Extraction des eaux de condensation du gaz d'éclairage : appareils Mallet, Lunge, Gruneberg ; appareils pour la distillation des os ; appareil de Bondy. Dosage de l'ammoniac. Usages. *Phosphore*. Historique, propriétés. Fabrication du phosphore : calcination des os, traitement par l'acide sulfurique. Distillation, raffinage, moulage *Fabrication des allumettes* : débitage du bois, préparation de la pâte, dressage, souffrage, chimicage. Allumettes sans phosphore. *Acides phosphoriques*. Sels. Phosphates du Lot, phosphates de Koursk, de l'Estramadure. Coprolithes. Scories des procédés Thomas et Martin basiques. Dosage de l'acide phosphorique. *Arsenic*. Etat naturel, propriétés. Composés oxygénés, leurs usages dans la fabrication des couleurs, dans l'impression des indiennes, dans la verrerie, etc. *Carbone*. Diverses variétés, propriétés. Essais de reproduction du diamant (1). Intérêt industriel qu'il y aurait à la reproduction du diamant noir. Le diamant, le boort, le diamant noir. Diamants célèbres. Mines de diamant. Taille du diamant. Les divers combustibles industriels. Détermination de leur pouvoir calorifique. *Bore* : Acide borique et borax ; fabrication, raffinage et usages.

Année 1892-93

Combustibles en général ; détermination de leur pouvoir calorifique par la bombe Mahler. Théorie de la combustion, températures théoriques et températures réelles ; phénomènes de dissociation qui se produisent dans les flammes. Progrès dans la

(1) Il s'agit seulement des experiences anciennes, M. Moissan n'ayant publié ses recherches sur le diamant que le 6 février 1893.

production des hautes températures. Fours Siemens-Martin, Pernot, etc. Influence de ces progrès sur la métallurgie du fer. Gazéification des combustibles solides. Industrie du fer et de l'acier (voir plus haut, c'est le programme de 1889-90 avec quelques additions sur les procédés basiques Thomas et Martin, le convertisseur Robert, etc.) *Chrome.* Aciers chromés, ferrochromes, Cuirasses pour canons Hotchkiss. Obus destinées à percer les plaques de blindages ; outils en acier chromé. *Nickel.* Minerais métallurgie, grillage en stalles, oxydation des speiss ; procédés par voie humide. Procédé Garnier. Procédé Christoffle et Bouilhet. Traitement au convertisseur. Nickelage. Applications; instruments divers, typographie, monnaies. Alliages blancs. Aciers au nickel ; ferronickel. *Cobalt,* minerais, fabrication du smalt, usages. *Manganèse.* Petits spiegels, spiegels et ferromanganèses ; fabrication et usages ; rôle dans la fabrication de l'acier ; aciers au manganèse. *Aluminium* (voir le programme de 1889-90, avec quelques additions sur les procédés électrolytiques ; procédé Héroult, procédé Minet). *Zinc* : minerais. Formule d'achat des minerais d'après leur richesse, la nature et la proportion des impuretés. Principes de la métallurgie ; grillage des blendes ; fours à réverbère à double sole ; four Hasenclever, four Hasenclever-Helbig. Réduction des minerais. Procédés électrolytiques. Usages *Etain,* minerais, métallurgie. Usages. *Plomb,* minerais, principaux gisements ; formule du prix d'achat. Essai des minerais. Préparation mécanique. Méthodes par réduction, par grillage et réaction, par grillage et réduction, par précipitation ; fours Raschette et Water-Jacket. Affinage du plomb Désargentation du plomb argentifère. Procédé allemand, procédé anglais, méthode du filage ; pattinsonnage ; zincage. *Argent.* Minerais. Métallurgie : procédés par le plomb ; four à cuve Water-Jacket. Procédés par le mercure. Procédé par le fer et le mercure ; four de Stetefelt ; four rotatif. Procédés par voie humide : par l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'acide acétique, par divers sels, etc. Procédés électrolytiques. *Or.* Etat naturel. Terrains d'alluvions ; filons quartzeux. Traitement des sables, longtom, sluice boxe, traitement des roches. Amalgamation en présence de l'eau, amalgamation à sec. Autres mé-

thodes: cyanuration. Affinage de l'or. Essais d'or. Production de l'or depuis 300 ans. *Platine*, minerais, métallurgie, voie humide, voie sèche ; fusion du platine ; alliages.

Année 1893-94

Le carbone. Diamant, graphite, carbone amorphe; analyse de ces mélanges. Propriétés du carbone. Sa tétratomicité; formules des diverses séries de carbures d'hydrogène. *Etude des principaux carbures.* Le méthane, l'éthylène, l'acétylène. Analyse des mélanges de carbures. *Gaz d'éclairage* Historique. Principe de la distillation de la houille : gaz, liquides, solides ; séparation de ces produits ; condensation, absorption des gaz nuisibles ou épuration. Matières premières. Houilles grasses et maigres, leur rendement. Appareils : cornues à gaz, fours à cornues, charge, déchargement, coke et charbon de cornue ; barillets ; exhausteurs, leur influence sur le rendement en gaz et en goudron ; condenseurs ; appareil Pelouze et Audoin, jeu d'orgue, laveurs à coke. Epurateurs chimiques, mélange de Laming, régénération ; traitement du mélange pour en extraire le soufre, les sels ammoniacaux et les cyanures. Gazomètres. *Gaz à l'eau*, théorie de la réaction, inconvénients. *Gaz portatif*, distillation du boghead, compression, régulateur de débit. Gaz de la distillation du bois ; gaz de tourbe ; gaz des corps gras et des résines ; gaz d'eaux grasses (Reims et Mulhouse). Huile de résine. Appareil Chaussenot. Vérification du pouvoir éclairant du gaz. Vérification de l'épuration. Usages du gaz pour le chauffage et la production de la force motrice. Gaz naturel de Pittsburg. *Le pétrole.* Historique. Gisements. Pétrole russe et pétrole américain. Forage des puits. Transport du pétrole en Caucase et en Amérique. Nature chimique des pétroles ; représentation graphique. Origines du pétrole; importance pour l'avenir de cette industrie. Affinage du pétrole. Raffinage de l'huile, de l'essence. Distillation continue en Russie. Utilisation des résidus. Essais ; inflammabilité, naphtomètre, viscosité. Transport du pétrole : wagons-citernes et bateaux-citernes : conditions relatives à la dilatabilité et à la volatilité ; solidification du pétrole pour le transport.

Applications à l'éclairage, au chauffage domestique et industriel, au graissage, à la fabrication du goudron, à l'extraction des parfums, etc. *Bitumes*. Bitume de Judée, bitume de Péchelbronn, bitume de la Trinidad. Extraction et épuration. Usages des bitumes. Sables bitumineux. *Asphaltes*, exploitation de Seyssel, usages. *Industrie du goudron de houille*. Appareils de Young, de Willang. Benzols du commerce, leur composition, leurs usages. Benzine. Extraction, propriétés, composés nitrés, application à la fabrication de l'aniline. Toluène.

Alcools. Généralités. Alcool de vin. Alcools d'industrie. Alcool de jus de canne à sucre (tafia), alcool de mélasse (rhum), alcool de betteraves, de mélasse de sucre, de betteraves, de topinambours; alcools de grains, de pommes de terre. Préparation des moûts : instruments divers, râpes, cuiseurs ; utilisation des sous-produits. Fermentation. Epuration des phlegmes, procédés physiques et chimiques, par le charbon, par les hydrocarbures (procédés Bank, Bowick) par les sels, par l'électrolyse, par l'ozone, par l'oxygène sous pression. Principes de la distillation : Appareils simples, appareils industriels : principe des déphlegmateurs, principes des rectificateurs. Appareils Laugier, Champonnois, Savalle, Barbet. Analyse des alcools par diverses méthodes.

Laval. — Imprimerie Parisienne, L. BARNÉOUD et Cie.